

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208145

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 4/02
// D01F 9/145

(21)Application number : 11-006047

(71)Applicant : PETOCA LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

(72)Inventor : KAWAMURA HISAFUMI
YAMAZAKI NORIMUNE(54) PRODUCTION OF GRAPHITE MATERIAL FOR HIGH-CAPACITY LITHIUM ION SECONDARY BATTERY
NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a higher capacity of a battery by thermally treating a carbonaceous material under a specified condition in the presence of oxygen, and then graphitizing it.

SOLUTION: The thermal treatment of a carbonaceous material is performed under an oxidizing gas atmosphere having an oxygen content of 2 vol.% to 40 vol.%, preferably 5 vol.%; to 30 vol.% at a temperature of 200° C-900° C, preferably, 250° C to 700°C. The graphitization is performed by a thermal treatment under a non-oxidizing atmosphere, for example, under inert gas atmosphere of nitrogen or argon at a temperature of 2400° C or higher. A carbon fiber mild with an average particle size of 18 μ m obtained with by use of a petroleum methophase pitch as starting material is heated in air to 600° C and retained at that temperature to provide a carbon fiber mild having the oxidized surface. The yield of the carbon fiber mild is 85%. The carbon fiber mild is heated to 3000° C under nitrogen atmosphere at a rate of 3° C/min and retained at that temperature for 1 hour to provide a graphite fiber mild.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-208145
(P2000-208145A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000. 7. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z 4 L 0 3 7
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 0 3
// D 0 1 F 9/145		D 0 1 F 9/145	5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-6047

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999. 1. 13)

(71) 出願人 000137030

株式会社ベトカ
東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72) 発明者 河村 寿文

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
社ベトカ内

(72) 発明者 山崎 典宗

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
社ベトカ内

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 稯 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高容量リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ①炭素材を酸素含有量が2 vol %以上40 vol %以下の酸化性ガス雰囲気下、200℃以上900℃以下の温度で熱処理した後、2400℃以上の温度で黒鉛化処理する、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材の製造方法。②炭素材がメソフェーズピッチを原料とした炭素繊維であること。

【効果】 本発明では、炭素材を酸素の存在下で特定の条件で熱処理した後、黒鉛化処理することで、リチウムイオン二次電池負極材として高い放電容量を安定供給できる黒鉛材が得られる効果がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材を酸素含有量が2 vol %以上40 vol %以下の酸化性ガス雰囲気下、200℃以上900℃以下の温度で熱処理した後、2400℃以上の温度で黒鉛化処理することを特徴とする、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材の製造方法。

【請求項2】 炭素材がメソフェーズピッチを原料とした炭素繊維であることを特徴とする、請求項1記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池負極用黒鉛材の改良技術に関する。詳細には、本発明は、炭素材を酸化処理した後、黒鉛化処理することに特徴を有し、高い放電容量が安定して得られるリチウム二次電池負極用黒鉛材の製造方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】一般に、アルカリ金属、例えばリチウムを負極活物質として用いた二次電池は、高エネルギー密度及び高起電力である他、非水電解液を用いるために作動温度範囲が広く、長期保存に優れ、さらに軽量小型である等の多くの利点を有している。従って、このような非水電解液リチウム二次電池は、携帯用電子機器電源をはじめとして、電気自動車、電力貯蔵用などの高性能電池としての実用化が期待されている。

【0003】このリチウム二次電池の負極材として、黒鉛材を利用することが検討されている。黒鉛材としては、天然黒鉛、有機物等を黒鉛化処理した人造黒鉛などの材料がリチウムイオン二次電池負極材として注目され、検討され実用化されている。天然黒鉛にあっては、黒鉛化度が高い場合に、単位重量あたりの充放電可能容量は相対的に大きい、無理なく取出せる電流密度が小さく、また高電流密度での充放電を行うと充放電効率が低下するという問題があり、また、このような材料は、大電流を取出す必要があり、かつ充電時間を短縮するために、高電流密度で充電を行うことが望ましい高負荷電源、例えば駆動モーター等を有する機器用電源の負極に用いるには、不適であった。

【0004】一方、従来の人造黒鉛を用いた負極では、黒鉛化度が高ければ、300mAh/gを越す放電容量を持つものも実用化されてきているが、黒鉛材の理論容量値である372mAh/gには未だ程遠いものであり、まだ改良の余地があると言える。この改良の一手段として、黒鉛材の表面改質が種々検討されており、米国特許第5,312,611号明細書や、第35回電池討論会(P109-110)には黒鉛材の表面を部分酸化処理することが開示されている。これらの場合、容量の増加効果が見られるものの、酸化処理によって比表面積が増加するためか、初期効率の低下や電極作製時の塗布性が悪化する等の問題も生じ、まだ改善の余地があると言える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術を踏まえ、黒鉛化する前の炭素材の状態が電池特性に大きな影響を与えているのではないかとすることに着目し、黒鉛化前の炭素材を改善することで、電池の高容量化を計ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】本発明者は、黒鉛化する前の炭素材の改良を種々検討した結果、炭素材を酸素の存在下で特定の条件で熱処理した後、黒鉛化処理することで、リチウムイオン二次電池負極材として高い放電容量を安定供給できる黒鉛材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は：

【0006】① 炭素材を酸素含有量が2 vol %以上40 vol %以下の酸化性ガス雰囲気下、200℃以上900℃以下の温度で熱処理した後、2400℃以上の温度で黒鉛化処理するリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材の製造方法を提供し、また

② 炭素材がメソフェーズピッチを原料とした炭素繊維である点に特徴を有する。

【0007】以下、本発明を具体的に説明する。

(1) 炭素材について；本発明における炭素材は、黒鉛化処理により、電池性能が向上し構造が発達した炭素系材料であれば特に限定はないが、メソフェーズピッチ系炭素繊維が、易黒鉛化性であり黒鉛化処理により黒鉛構造が容易に発達し、黒鉛材としての電池特性が優れている。更に、繊維長を短く、すなわちミルド化することで、繊維断面の割合を大きくし、リチウムイオンの出入りを行い易くすることができ、かつ、電池の充填密度も高くできる等の利点があり、特に好ましい。

【0008】本発明に用いる好適な炭素材としての、炭素繊維の製造例を以下に説明する。

(i) 原料

炭素繊維製造用原料としては、任意の易黒鉛化質の炭化水素を使用することができる。例えばナフタレン、フェナントレン等の縮合多環炭化水素化合物や石油、石炭系ピッチ等の縮合複素環化合物等を挙げることができる。特に石油、石炭系ピッチの使用、好ましくは光学的異方性ピッチ、すなわちメソフェーズピッチを用いることが良い。メソフェーズ含有量が多いほど電池容量が大きくなる傾向が見られ好ましいが、紡糸可能ならば特に限定されるものでない。

【0009】(ii) 炭素繊維の製造

上記原料を、常法により紡糸、不融化し、炭化することで炭素繊維を製造できる。

(i) 紡糸等

原料ピッチを熔融紡糸する方法としては、特に限定されるものではなく、メルトスピニング、メルトブロー、遠心紡糸、渦流紡糸等種々の方法を使用することが出来るが、紡糸時の生産性や得られる繊維の品質の観点から、メルトブロー法が好ましい。メルトブロー時の紡糸孔の

大きさは、0.1mmφ以上0.5mmφ以下、好ましくは0.15mmφ以上0.3mmφ以下である。紡糸孔の大きさが0.5mmφを越えると、繊維径が25μm以上と大きくなり易く、かつ繊維径バラツキ易く品質管理上好ましくない。

【0010】紡糸孔の大きさが0.1mmφ未満では、紡糸時目詰まりが生じ易く、また紡糸ノズルの製作が困難となり好ましくない。紡糸速度は、生産性の面から毎分500m以上、好ましくは毎分1500m以上、さらに好ましくは毎分2000m以上である。紡糸温度は、原料ピッチにより幾分変化するが、原料ピッチの軟化点以上でピッチが変質しない温度以下であれば良く、通常300℃以上400℃以下、好ましくは300℃以上380℃以下である。

【0011】また、メルトブロー法は、数十ボイズ以下の低粘度で紡糸し、かつ高速冷却することにより、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列し易くなる利点もある。原料ピッチの軟化点も、特に限定されるものではないが、前記紡糸温度との関係から、軟化点が低くまた不融化反応速度の速いものが、製造コスト及び安定性の面で有利である。具体的には、原料ピッチの軟化点は230℃以上350℃以下、好ましくは250℃以上310℃以下である。

【0012】

(d)不融化等紡糸後のピッチ繊維は常法により不融化処理する。不融化方法としては、例えば、二酸化窒素や酸素等の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法や、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、さらに、光やγ線等により重合処理する方法等を使用することが可能である。より簡便な不融化方法は、空气中で加熱処理する方法であり、原料により若干異なるが平均昇温速度3℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で、350℃程度まで昇温させながら加熱処理する。

【0013】(A)炭化等

通常、不融化された繊維は、不活性ガス雰囲気下、250℃以上2000℃以下で炭化処理されるが、本発明においては、400℃以上1500℃以下、好ましくは500℃以上1000℃以下の温度で炭化することが、繊維のミルド化を好適に行うために要望される。この範囲で炭化された炭素繊維をミルド化すると、繊維の縦割れが比較的に防げられることと、ミルド化時に新たに表面に露出する黒鉛層面が生じて、その後のより高温での黒鉛化処理時に縮重合・環化反応が進み易くなる傾向があり、表面の活性度が低下し、電解液の分解を阻止する効果がある点でも有利である。

【0014】一方、1500℃を越える温度での熱処理（炭化或いは黒鉛化）後のミルド化は、繊維軸方向に発達した黒鉛層面に沿って開裂が発生し易くなり、製造されたミルド化された炭素繊維の全表面積中に占める破断面表面積の割合が大きくなり、破断黒鉛層面における電

子の極在化による電解液の分解が起こり好ましくない。また、不融化繊維、または400℃未満の温度での炭化処理後のミルド化は繊維の強度が低く、ミルド化時に必要以上に微粉化し、収率が悪化するので好ましくない。

【0015】(二)炭素繊維のミルド化等

通常、二次電池負極用黒鉛材は、リチウムの出入りを容易にし、かつ充填密度を上げるために、粒径を小さくすることが望ましく、平均粒径が5～50μmの範囲のものが要求されている。平均粒径が50μmを越えると、充填密度を上げられなく、シートの塗布ムラを起こしやすくまた、短絡の原因となる大粒径の黒鉛材が混入する等好ましくない。また、平均粒径が5μm未満では、活性な黒鉛層が露出し電解液と反応しやすくなり好ましくない。上記平均粒径は、レーザー回折方式による粒度分布から算出する。このため、本発明の炭素繊維も粒径がこの範囲となるように、ミルド化（粉砕）することが要求される。

【0016】また、炭素繊維のアスペクト比（繊維の直径に対する長さの比）は1以上30以下、好ましくは1以上20以下であることが望ましい。アスペクト比が30を越えると、即ち、繊維長の比較的長いミルド繊維を用いると嵩密度が低くなり容積当りのエネルギー密度が小さくなりかつ、正、負極の短絡の原因ともなり好ましくない。また、アスペクト比が1未満になると、繊維軸方向への縦割れを生じる繊維が多くなり好ましくない。上記アスペクト比は、得られたミルド繊維の抜き取り個数100個の値の平均値で示す。

【0017】上記平均粒径と、アスペクト比の観点から、炭素繊維の直径としては、4μm以上25μm以下が好ましい。本発明において、繊維のミルド化は、不融化後、炭化後、黒鉛化後のいずれで実施することが可能であるが、前述のように特定の温度範囲で炭化した後、ミルド化することが望ましい。

【0018】(B)炭素繊維のミルド化方法等

軽度で炭化した炭素繊維をミルド化するには、ピクトリーミル、ジェットミル、ディスクミル、クロスフローミル、高速回転ミル等を使用することが有効である。本発明に適したミルド化を効率良く実施するためには、上記各種方法に共通することであるが、例えばプレートを取り付けたローターを高速に回転することにより、繊維軸に対し直角方向に繊維を寸断する方法が適切である。ミルド化された繊維の繊維長は、ローターの回転数、プレートの角度及びローターの周辺に取り付けられたフィルターの目の大きさ等を調整することによりコントロールすることが可能である。ミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、磨潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維軸と直角な方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり好ましくない。また、この方法はミルド化に長時間を要し、適切なミルド化方法とは言い難い。

【0019】(2) 炭素材の酸素存在下の熱処理(酸化処理)について

本発明において、炭素材を黒鉛化前に、酸素の存在下で熱処理(酸化処理)することが、黒鉛化後の黒鉛材をリチウム二次電池負極材として用いたときの容量向上につながり重要となる。この理由は明確ではないが、炭素材を酸化処理することにより、黒鉛化構造の発達しづらい炭素材の表面部分を選択的に除去する事ができ、結果としてリチウムイオンの黒鉛材への出入が容易になるためと考えられる。また、ミルド化後の酸化処理においては、ミルド化時に生じる表面の活性面を、酸化処理により安定化する効果も期待できる。

【0020】(i) 酸素の存在下の熱処理条件等

本発明を、効果的にかつ、効率的に行うためには、酸素含有量が2vol %以上40vol %以下、好ましくは5vol %以上30vol %以下の酸化性ガス雰囲気下、200℃以上900℃以下、好ましくは250℃以上700℃以下の温度で熱処理することが望ましい。酸素含有量が2vol %未満では電池容量向上の効果が低く、40vol %を越えるとコストが高くなる共に、炭素材の消耗が極端に増加するので好ましくない。同様に、熱処理温度が200℃未満では電池容量向上の効果が低く、900℃を越えると、コストが高くなる共に、酸素濃度にもよるが炭素材の消耗が増加するので好ましくない。

【0021】このような酸素含有量の酸化性ガスとしては、コスト的に見て空気の使用が好ましく、酸素含有量を変化させるには、空気を主体とし、酸素または窒素を適宜添加することで、容易に調整が可能である。また、熱処理時間は、酸素含有量と熱処理温度とに合わせて適宜選択すれば良いが、上記範囲の処理においては、概ね10分から4時間程度の処理となる。当然のことながら、酸素含有量が多い程、熱処理温度は高い程、熱処理時間は短くすることができる。

【0022】(ii) 炭素材の形態

炭素材は、炭素繊維のミルド化等の項で記したように、通常、黒鉛化の前に粉碎等により粒度が調整される。また、上記熱処理の効果は炭素材の表面部の改質によるものと考えられ、このため比表面積の大きい(粒形が小さい)ものほど効果が大きくなる傾向が見られ、粒度を調整した後、熱処理を行うほうが有利であると判断される。しかし、例えば本発明の好ましい材料として記した炭素繊維は、粒度調整前であっても比表面積が0.5-2m²/gと比較的に大きく、このためか、熱処理を先に行ない、その後粒度調整(ミルド化)を行っても、ほとんど変わらない電池容量の向上効果が見られる。また、酸化処理後の粉碎は、微粉の発生が減少することが期待でき、粉碎効率が良くなる傾向が見られる。これらのことより、炭素材の比表面積を目安に、電池容量の向上効果を勘案し、粒度調整(粉碎)の時期を適宜選択すればよい。

【0023】(3) 黒鉛化処理

通常、黒鉛化は非酸化性雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下2400℃以上の温度で熱処理することで行われる。本発明の二次電池負極用黒鉛材料は、電池容量を大きくするため、出来るだけ黒鉛化度を高くすること、即ち黒鉛化の熱処理温度を高くすることが要求されており、黒鉛化の温度としては、2400℃以上、好ましくは2600℃以上が要求されている。このように処理された黒鉛材は、黒鉛層間距離(d_{002})が0.3380nm以下、好ましくは0.3365nm以下;C軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が35nm以上、好ましくは45nm以上;a軸方向の結晶子の大きさ(L_a)が50nm以上、好ましくは60nm以上で、且つ(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比(I_{101}/I_{100})が1.0以上、好ましくは1.2以上となる。

【0024】これらは、黒鉛材の黒鉛化の度合いを表す指標であり、すべてを満足することが電池の性能を向上させる上で要求されている。X線回折法とは、Cu α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、炭素繊維等に対し回折パターンを測定するものであり、その002回折パターンのピーク位置、半値幅から、それぞれ黒鉛層間距離 $d_{(002)}$ 、c軸方向の結晶子の大きさ L_c (002)、及び110回折パターンのピーク位置、半値幅からa軸方向の結晶子の大きさ L_a (110)を算出する。算出方法は学振法に基づき算出する。また、101/100のピーク比の測定は、得られた回折線図にベースラインを引き、このベースラインから101($2\theta \approx 44.5^\circ$)、100($2\theta \approx 42.5^\circ$)の各ピークの高さを測定し、101の回折ピーク高さを100回折ピーク高さで除して求める。

【0025】(4) リチウムイオン二次電池負極材:本発明により得られた黒鉛材は、ポリエチレンやポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のバインダーを添加し、負極とするに好適な形状、例えばシート又は板状に加圧ロール成形した後、対極にリチウム金属を用いて還元処理を行うことによって容易に高性能な負極とすることができる。このようにして作られた負極は、単位体積当たりの容量が大きく、電池の小型化に好適である。

【0026】また、本発明による黒鉛材を負極に用い、リチウムイオン二次電池を作成する場合には、電解液としてはリチウム塩を溶解し得るものであればよいが、特に非プロトン性の誘電率が大きい有機溶媒が好ましい。上記有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができる。これらの溶媒を単独あるいは

適宜混合して用いることが可能である。電解質としては、安定なアニオンを生成するリチウム塩、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六塩化アンチモン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等が好適である。

【0027】また、リチウムイオン二次電池の正極としては、例えば、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、リチウムマンガニ酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) 等のリチウム金属酸化物；硫化チタン、硫化モリブデン等の遷移金属のカルコゲン化合物；及びポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等の導電性を有する共役系高分子物質等を用いることができる。

【0028】これらの正極と負極との間に合成繊維製又はガラス繊維製の不織布、織布やポリオレフィン系多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレンの不織布等のセパレータを設ける。また、従来の電池と同様に集電体を使用することができる。負極集電体としては、電極、電解液等に電気化学的に不活性な導体、例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼などの金属を板、箔、棒の形態で使用する。本発明の二次電池は、前記セパレータ、集電体、ガasket、封口板、ケース等の電池構成要素と本発明の特定の負極を用い、常法に従って円筒型、角型或いはボタン型等の形態のリチウムイオン二次電池に組立てることができる。

【0029】

【実施例】以下実施例により更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。
 <充放電容量特性の測定>陽極及び参照電極に金属リチウムを用い、エチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) を体積比で1/1に調整した混合炭酸エステル溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム (LiClO_4) を1モルの濃度で溶解させた電解液中で実施し、充放電容量特性を測定した。この充放電容量特性の測定は、100mA/gの定電流充放電下で行い、測定電位範囲は対参照電極 (0~1.5V/Li/Li⁺) で、10回繰返し測定とした。

【0030】(実施例1) 光学的に異方性で比重1.25の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅3mmのスリットの中に直径0.2mmφの紡糸孔を一行に500個有する口金を用い、スリットから加熱空気を噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径13μmのピッチ繊維を製造した。この時、紡糸温度は360℃、吐出

量は0.8g/H・分であった。紡出された繊維を、捕集部分が20メッシュのステンレス製金網で出来たベルトの背面から吸引しつつベルト上に捕集した。

【0031】この捕集したマットを空气中、室温から300℃まで平均昇温速度6℃/分で昇温して不融化处理を行った。引続き、この不融化糸を650℃で炭化处理した後、高速回転ミルで粉砕し平均粒径18μmの炭素繊維ミルドを得た。該炭素繊維ミルドを、空气中600℃まで加熱し、その温度で20分間保持し表面が酸化処理された炭素繊維ミルドを得た。炭素繊維ミルドの収率は85%であった。該炭素繊維ミルドを、窒素雰囲気下で3000℃まで3℃/分の速度で昇温し、その温度で1時間保持して黒鉛繊維ミルドを得た。

【0032】該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度をX線回折で測定すると、黒鉛層間距離 (d_{002}) = 0.3360nm、C軸方向の結晶子の大きさ (L_c) = 62nm、a軸方向の結晶子の大きさ (L_a) = 70nm、(101) 回折ピークと(100) 回折ピークのピーク比 $I_{101}/I_{100} = 1.34$ であった。該黒鉛繊維ミルドについて、充放電容量特性の測定を行った。初回の放電容量330mAh/g、充放電効率96%、2回目の放電容量330mAh/g、充放電効率99.8%といずれも高い値を示した。また2回目以降10回目までにおいてもいずれも放電容量330mAh/g、充放電効率100%と安定した値を示した。これらの結果を表1に示す。

【0033】(比較例1) 実施例1で得られた炭素繊維ミルドを、酸化処理しない以外は、実施例1と同様に黒鉛化处理し黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維の黒鉛化度をX線回折で測定したところ表1に示すように、ほぼ実施例1と同一であった。該黒鉛繊維ミルドについて、実施例1と同様に充放電容量特性の測定を行った結果を合わせて表1に示す。

【0034】(比較例2) 比較例1で得られた黒鉛繊維ミルドを、空气中700℃まで加熱し、その温度で2時間保持し表面が酸化処理された黒鉛繊維ミルドを得た。黒鉛繊維ミルドの収率は70%であった。該黒鉛繊維の黒鉛化度をX線回折で測定したところ、表1に示すように実施例1と同一であった。該黒鉛繊維ミルドについて、実施例1と同様に充放電容量特性の測定を行った結果を合わせて表1に示す。

【0035】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
炭素材	メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド		
酸化処理 時期 雰囲気 酸素含有量 (vol%) 温度 (℃) 処理時間 (分) 収率 (%)	ミルド化後 空气中 21 600 20 85	—	黒鉛化後 空气中 21 700 120 70
黒鉛化温度 (℃)	3000	3000	3000
X線回折 d ₀₀₂ (nm) L _a (nm) L _c (nm) I ₀₀₁ /I ₀₀₂ 比	0.3360 70 62 1.34	0.3362 69 62 1.32	0.3362 70 62 1.32
負極特性 初期放電容量 (mAh/g) 初期充放電効率 (%) 2 回目放電容量 (mAh/g) 2 回目充放電効率 (%) 10 回目放電容量 (mAh/g) 10 回目充放電効率 (%)	330 96.0 330 99.8 330 100	310 96.1 309 100 309 100	318 94.9 318 99.9 318 100

【0036】（実施例 2、比較例 3）実施例 1 で得られた炭素繊維ミルドを、表 2 のように酸素含有量を変化させた以外は実施例 1 と同様に酸化処理、及び黒鉛化処理を行い黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルドの、黒鉛

化度と充放電容量を実施例 1 と同様に測定した結果を合わせて表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

	実施例 2		比較例 3	
炭素材	メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド			
酸化処理 時期 酸素含有量 (vol%) 温度 (℃) 処理時間 (分) 収率 (%)	ミルド化後 2 600 20 91	ミルド化後 40 600 20 78	ミルド化後 1 600 20 95	ミルド化後 50 600 20 71
黒鉛化温度 (℃)	3000	3000	3000	3000
X線回折 d ₀₀₂ (nm) L _a (nm) L _c (nm) I ₀₀₁ /I ₀₀₂ 比	0.3361 68 61 1.30	0.3360 70 63 1.35	0.3362 69 60 1.26	0.3359 71 63 1.40
負極特性 初期放電容量 (mAh/g) 初期充放電効率 (%) 10 回目放電容量 (mAh/g) 10 回目充放電効率 (%)	325 96.0 325 100	329 96.0 329 100	319 96.1 334 100	330 96.0 330 100

【0038】（実施例 3、比較例 4）実施例 1 で得られた炭素繊維ミルドを、表 2 のように酸化温度と処理時間を変化させた以外は実施例 1 と同様に酸化処理、及び黒鉛化処理を行い黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルド

の、黒鉛化度と充放電容量を実施例 1 と同様に測定した結果を合わせて表 2 に示す。

【0039】

【表 3】

		実施例 3		比較例 4	
炭素材		メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド			
酸化処理 時期 雰囲気 酸素含有量 温度 処理時間 収率	(vol%) (℃) (分) (%)	ミルド化後 空气中 21 200 240 102	ミルド化後 空气中 21 700 20 75	ミルド化後 空气中 21 150 240 101	ミルド化後 空气中 21 950 240 30
黒鉛化温度 (℃)		3000	3000	3000	3000
X線回折 d ₀₀₂ L _a L _c P ₁₀₀ /P ₁₁₀ 比	(nm) (nm) (nm)	0.3362 67 60 1.29	0.3360 69 62 1.31	0.3363 68 61 1.29	0.3359 69 63 1.34
負極特性 初期放電容量 初期充放電効率 10回目放電容量 10回目充放電効率	(mAh/g) (%) (mAh/g) (%)	320 96.0 320 100	331 95.0 331 100	313 96.1 313 100	332 94.0 332 100

【0040】

【発明の効果】以上の通り、本発明では、炭素材を酸素の存在下で特定の条件で熱処理した後、黒鉛化処理する

ことで、リチウムイオン二次電池負極材として高い放電容量を安定供給できる黒鉛材が得られる効果がある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 EA02 EB02 EC01 EC02 EC06
 4L037 CS03 CS04 FA02 FA05 FA17
 PC05 PF07 PF12 PF19 PF22
 PG02 PG03 PG04 PP03 PP38
 PS02 PS12 UA04
 5H003 AA02 BA01 BB01 BB02 BC02
 BD01 BD03
 5H014 AA01 BB01 EE08 HH01 HH06
 HH08